

Визначення впливу рецептурних компонентів на фізико-хімічні процеси в напівфабрикаті борошняному збивному за програмованої зміни температури

**Ф. В. Перцевой, П. В. Гурський, Л. А. Кондрашина, Л. З. Шильман,
О. Ю. Мельник, Н. В. Федак, С. Б. Омельченко, В. М. Кісь, І. М. Лукьянов,
Т. Ю. Мітяшкіна**

Методом диференційного термічного аналізу досліджувались фізико-хімічні і хімічні процеси, які відбуваються в напівфабрикаті борошняному збивному в умовах програмованої зміни температури. Проводилась якісна оцінка процесів, які відбуваються в досліджуваних зразках під час термічних перетворень.

Досліджено вплив рецептурних компонентів напівфабрикату борошняного збивного на втрати маси, швидкість перетворень і процеси дегідратації, що відбуваються за неізотермічних умов при постійній швидкості нагрівання 10 ± 1 °C/хв з нагріванням до температури 300 °C.

Підтверджено синергетичну взаємодію ксантану з желатином. Встановлено, що введення розчину ксантану в розчин желатину – основу напівфабрикату борошняного збивного, структурує і підвищує її термічну стійкість під час нагрівання. Це відбувається, вірогідно, внаслідок перерозподілу асоційованих і неасоційованих гідроксильних груп, що сприяє утворенню значної кількості міжмолекулярних водневих зв'язків.

Доведено каталітичний вплив ферменту трансглютамінази в системі желатин-ксантан імовірно на взаємодію аміногруп лізину з γ -карбоксиамідною групою пов'язаних пептидним зв'язком залишків глутаміну. Цей вплив забезпечує більш високий рівень зшивки макромолекул білкового каркасу і суттєво уповільнює процес дегідратації напівфабрикату борошняного збивного.

Дослідженнями встановлено мінімальні втрати адсорбційно зв'язаної вологи в напівфабрикаті борошняному збивному імовірно в наслідок підвищення ступеня зв'язаності груп –ОН з білками борошна, що зумовлює утворення міжмолекулярних водневих зв'язків із білками клейковинного комплексу.

Вивчено вплив ксантану, цукру, ферменту трансглютамінази, борошна на діапазони дегідратації, які залежать від різних форм зв'язку вологи в напівфабрикаті борошняному збивному. Визначено температурні інтервали втрати вологи з різною формою та енергією зв'язку в напівфабрикаті борошняному збивному.

Отримані результати мають практичне значення для встановлення раціональних температурних режимів випічки напівфабрикату борошняного збивного, а саме 140 ± 5 °C.

Ключові слова: напівфабрикат борошняний збивний, термічний аналіз, дегідратація, неізотермічні умови, синергетична взаємодія

1. Вступ

Хлібобулочні, борошняні кондитерські і борошняні кулінарні вироби відіграють важливу роль в харчуванні людини. Аналіз динаміки споживання харчових продуктів за останнє десятиліття показав, що частка борошняних виробів в структурі раціону харчування істотно зросла і продовжує збільшуватися. Борошняні кондитерські вироби є невід'ємною складовою споживчого кошика населення, займають значний сегмент кондитерського ринку завдяки своїм високим поживним властивостям, харчової та біологічної цінності і традиційно відносяться до продуктів масового споживання. До напівфабрикатів борошняних збивних випечених відносяться напівфабрикати типу бісквіти, повітряні, повітряно-горіхові та інші. Обсяг виробництва борошняних кондитерських виробів становить більше половини від усього обсягу випуску кондитерських виробів.

Саме тому зусилля фахівців кондитерської галузі і науковців направлені на розробку нових технологій високоякісних і безпечних до споживання кондитерських виробів та розширення їх асортименту, зокрема за рахунок напівфабрикатів.

Розробка нової перспективної технології напівфабрикату борошняного збивного із залученням до рецептури желатину, ксантану та ферменту трансглютамінази для виготовлення таких кондитерських виробів як тістечка, торти може не тільки заповнити значний сегмент споживчого ринку, але й забезпечити стабільний попит на даний вид продукції.

Завдяки своїм функціональним властивостям, у желатина дуже широкий спектр застосування [1]. Харчовий желатин застосовують як драглеутворювальний і в'язучий матеріал при виготовленні широкого діапазону харчової продукції, драглів, желе, молочних, м'ясних і рибних виробів, кондитерських виробів, хлібобулочних виробів [2, 3]. Його можна використовувати як емульгатор і стабілізатор, при виготовленні морозива, кремів, майонезів, кулінарних виробів.

У холодній воді і в розбавлених кислотах желатин набрякає, поглинаючи воду в кількості, що в 10–15 разів перевищує його власну масу. Желатин легко розчиняється в гарячій воді, утворюючи при охолодженні драглі – це головна властивість желатину. Вона зумовлена асиметрією високополімерних часточок, що утворюють розчин желатину. Чим більша асиметрія, тим легше утворюється сітчастий просторовий каркас драглів, у каркасній сітці якого утримується вода, і тим він стійкіший. Від розмірів і асиметрії часточок желатину залежать структурно-механічні та фізичні властивості його розчинів, а саме: в'язкість, напруження зсуву, густина, температура плавлення і застигання, ваговий ступінь набухання.

Але, використання цього гідроколоїду, який володіє значним потенціалом функціонально-технологічних властивостей, для технології напівфабрикату борошняного збивного, обмежене температурним діапазоном 30...35 °C через природну особливість желатину забезпечувати термооборотну структуру. Виходячи з цього, розробка нової технології харчових продуктів з використанням желатину ставить перед науковцями завдання з пошуку і обґрунтування рецептурних компонентів, які взаємодіючи з цим білковим комплексом, можуть забезпечити значне розширення діапазону температур, за якого можлива кінцева термообробка напівфабрикату борошняного збивного.

Попередніми дослідженнями окрім желатину нами були визначені такі рецептурні компоненти напівфабрикату борошняного збивного, як ксантан, цукор, фермент трансглютаміназа, що структурують і забезпечують необхідні функціональні властивості напівфабрикату [4]. Доцільність і актуальність застосування цих рецептурних компонентів в рецептурі напівфабрикату борошняного збивного підтверджується дослідженнями вітчизняних і зарубіжних авторів [5–10].

Найбільш складною фазою технологічного процесу виготовлення напівфабрикату борошняного збивного є випікання в температурному діапазоні 120...160 °C з протіканням фізико-хімічних процесів, які відбуваються внаслідок теплового впливу, що потребує дослідження механізму взаємодії рецептурних інгредієнтів для забезпечення необхідної вологоутримуючої здатності і термостійкості. Це дозволить обґрунтовано підходити до визначення раціональної температури і тривалості випікання напівфабрикату.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Авторами [5–9] наведено результати наукових досліджень, які показали перспективність використання желатину в композиції з ксантаном і модифікацією ферментом трансглютаміназа в технологіях харчових продуктів.

Протягом останніх років накопичено значний досвід розробки науково обґрунтованих технологій харчової продукції з керованими процесами завдяки ефективного використання окремих гідроколоїдів, їхніх сумішей з іншими інгредієнтами для стабілізації технологічних властивостей харчових продуктів та їх технологічної стійкості [5, 6].

Авторами [5] показано механізм синергетичних гелеутворюючих властивостей водних сумішей желатину В і ксантанової камеді. Показано, що водні суміші желатину В і ксантанової камеді у співвідношенні (GB/XG, (0,2–2)/0,2 % мас./об.) забезпечують поліпшення гелеутворюючих властивостей порівняно з розчинами їх чистих компонентів за аналогічних концентрацій. Ця робота надає набір фундаментальних керівних принципів для розробки нових загусників і/або гелеутворювальних агентів на основі білків і полісахаридів для харчових або фармацевтичних застосувань. Але в роботі не досліджувалась синергетична взаємодія желатину і ксантанової камеді та її вплив на вологоутримуючу здатність отриманого геля.

Доведено ефективний вплив на вміст води, додавання ксантанової камеді (XG) до системи желатин-ксантан і співвідношення глюкозний сироп (GS): сахароза на пружні (G') і в'язкі (G'') модулі під час гелеутворення і на великі деформаційні реологічні властивості затужавілих гелів [6]. Збільшення обох модулів зразків з додаванням XG вказує на посилення структурного каркасу. Всі зразки гелю мали виразний перелом. Збільшення відношення GS: сахароза призвело до зменшення напруження руйнування і збільшення деформації руйнування, що свідчило про більш гнучку сітку полімеру. Але в роботі не наведені результати впливу глюкозного сиропу на синергетичну взаємодію желатину і ксантанової камеді.

Авторами [7] встановлено ефективність позитивного впливу на фізичні та реологічні характеристики безглютенових кексів і тіста на основі пшонаного

борошна з білковим ізолятом нуту в поєднанні з ферментом трансглютамінази і ксантаном. Результати показали, що ксантан збільшував питомий об'єм і пористість і знижував твердість. Встановлено, що додавання до рецептури ферменту трансглютамінази дозволяє сформувати білкову каркасну сітку в глютені кексах. Одержані результати дозволяють прогнозувати зміни структурно-механічних властивостей гелів желатину в присутності ферменту трансглютамінази. Одержані математичні рівняння описують процеси структуроутворення і дозволяють розраховувати коефіцієнт динамічної в'язкості – важливий технологічний показник. Наведено математичну модель і процес формування структури при різних співвідношеннях фермент-субстрат. Але залишились не розглянутими питання, що пов'язані із вологоутримуючою здатністю і термостійкістю тіста на основі пшонаного борошна внаслідок модифікації ферментом трансглютамінази желатину в композиції з ксантаном.

Додавання трансглютамінази до желатину злегка гальмує утворення потрійної спіралі. Желатинові плівки, модифіковані ферментом трансглютамінази, мали більш сильні механічні властивості, ніж плівки не модифіковані [8]. Найвища міцність на розрив спостерігалась у желатинових плівок, висушених близько до температури гелеутворення (25 °C). Доведено, що модифікація ферментом трансглютамінази підвищувала водостійкість і термостабільність желатинових плівок за рахунок зменшення розчинності у воді, підвищення температури склування та температури деградації. Але залишились не вирішеними питання, що пов'язані з впливом ферменту трансглютамінази на синергетичну взаємодію желатину і ксантанової камеді.

Актуальним в розробці нових харчових технологій є використання біотехнологічних прийомів для одержання продуктів, які містять білок, із заданими функціонально-технологічними властивостями. Для цього використовують різні методи модифікації білків, найбільш ефективним методом є ферментативна модифікація, яка дозволяє проводити зміни властивостей білків і впливати на такі характеристики, як гелеутворення та структурно-механічні властивості гелів [9]. Модифікація харчових білків трансглютаміназою призводить до одержання текстурованих продуктів, змінює розчинність і функціонально-технологічні властивості, дозволяє одержувати білки з високою харчовою і біологічною цінністю. Одержані результати дозволяють прогнозувати зміни структурно-механічних властивостей гелів желатину в присутності ферменту трансглютамінази. Але не розглядався механізм синергетичної взаємодії желатину і ксантанової камеді.

Проведеними дослідженнями [10] доведено ефективність застосування ферментного препарату трансглютамінази, найбільшою мірою в композиції з білками тваринного і рослинного походження (молока, желатина, Геліос-11, борошна різних видів), для покращання структурно-механічних та органолептичних характеристик безглютенового хліба. Встановлено, що цей фермент є ефективним поліпшувачем структури макаронних виробів з пшеничного хлібопекарського борошна. Під дією ферменту посилюється вологоутримувальна здатність кукурудзяного тіста.

Дослідниками [8–10] показано механізм синергетичної взаємодії водних сумішей желатину В і ксантанової камеді на зміну гелеутворюючих властивостей. Доведено, що модифікація харчових білків трансклутаміназою призводить до одержання текстурованих продуктів, що дозволяє прогнозувати зміни структурно-механічних властивостей гелів желатину в присутності ферменту трансклутамінази. Але залишилися невирішеними питання вологоутримувальної здатності та термічної стійкості, пов'язаних з випічкою борошняних кондитерських виробів, що є найбільш складною фазою технологічного процесу. Під час випічки відбуваються фізико-хімічні і колоїдні зміни в тісті, в результаті яких вивільняється вода, що визначає характер перетворень речовин, які відбуваються всередині продукту і забезпечують якість готових виробів. За рахунок випаровування вологи і розкладання вуглеводів, білкових та інших органічних сполук маса напівфабрикату борошняного збивного суттєво знижується. Причиною обмеженої кількості досліджень з цього напрямку можуть бути об'єктивні складності, пов'язані з відсутністю докладних методик диференціально-термічного аналізу для харчових продуктів, можливо суттєва витратна частина в плані проведення досліджень.

Підхід до аналізу таких змін, що наведені в статтях [11, 12, 14], дає підстави стверджувати, що доцільним є проведення досліджень, присвячених аналізу процесу дегідратації напівфабрикату борошняного збивного методом диференціально-термічного аналізу.

3. Мета та задачі дослідження

Метою роботи було визначення впливу рецептурних компонентів напівфабрикату борошняного збивного на його термічну стійкість під час випікання. Це дозволить встановити раціональну температуру, забезпечить необхідну якість готового продукту і мінімальні втрати маси під час випікання.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- дослідити вплив синергетичної взаємодії ксантану з желатином на величину втрат маси напівфабрикату борошняного збивного;
- дослідити каталітичний вплив ферменту трансклутамінази в системі желатин-ксантан на величину втрат маси напівфабрикату борошняного збивного;
- дослідити втрати маси напівфабрикату борошняного збивного за умов програмованої зміни температури та визначити раціональний температурний діапазон випічки.
- дослідити вплив рецептурних компонентів напівфабрикату борошняного збивного на механізм видалення вологи.

4. Матеріали і методи дослідження процесу дегідратації напівфабрикату борошняного збивного методом диференціально-термічного аналізу

Предметами досліджень були рецептурні компоненти для приготування напівфабрикату борошняного збивного, а саме желатин, як основа в поєднанні з ксантаном, цукром, ферментом трансклутаміназа та борошном. Для виготовлення використовували харчові добавки з сертифікатами відповідності та гігієнічними висновками. У межах поставлених завдань незмінність хімічного скла-

ду дослідних зразків досягалася та забезпечувалася використанням у рамках кожного експерименту однакового виду сировини. В експериментальних дослідженнях використовувались зразки з наступним складом рецептурних компонентів: зразок № 1 – 3 г желатину + 97 г води; зразок № 2 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 96,8 г води; зразок № 3 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 30 г цукру + 66,8 г води; зразок № 4 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води; зразок № 5 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води + 60 г борошна

Диференціально-термічний аналіз протягом тривалого часу ефективно використовується науковцями для отримання інформації про кінетику процесу термолізу широкого спектру харчових продуктів. Усі фізичні та хімічні процеси, що відбуваються в харчових продуктах під час інтенсивного нагрівання вивчали, фіксуючи на дериватограмах зміни маси зразка (TG), швидкість зміни маси (DTG) та теплові ефекти (DTA) за температури (T) [11, 15].

Дослідження здійснювали в кварцових тиглях із загальною масою наважки зразка 200 ± 2 мг на дериватографі системи «Паулік Ердей» (Угорщина) в повітряному середовищі печі дериватографа за постійної швидкості нагрівання $10 \pm 1^\circ\text{C}/\text{хв}$ до температури 300°C , що на 160°C вища за температуру випічки. Як еталон використовували Al_2O_3 прожарений до 2800°C . [11, 12].

Зважаючи на точність відтворювання дериватограм 4-х каналним реєстратором дериватографа, дослідження проводилися з повторюваністю не менше 3 разів. Для об'єктивного судження щодо ступеня достовірності отриманих даних проводили математичну обробку результатів із застосуванням стандартного пакету Excel (2016). За остаточний результат приймали середнє арифметичне значення результатів аналізу дериватограм, розбіжності даних в яких не перевищували 1 %. Розшифрування кривих дериватограм здійснювали за відомими методиками [16].

5. Результати досліджень впливу рецептурних компонентів на втрати вологи модельної системи борошняного напівфабрикату збивного

5. 1. Дослідження впливу синергетичної взаємодії ксантану з желатином на величину втрат маси напівфабрикату

З метою визначення динаміки втрат вологи, що має різні форми зв'язку з білком [14–17] під час теплової обробки в основі модельної системи з різним вмістом рецептурних інгредієнтів та в модельній системі напівфабрикату збивного, за допомогою експериментальних кривих здійснювали оцінку маси кінетично нерівноцінних молекул води методом термогравіметрії (DTG) і диференціального термічного аналізу (DTA) за неізотермічних умов (рис. 1–3).

Під час дослідження впливу рецептурних інгредієнтів на вологостримувальну здатність модельної системи напівфабрикату борошняного збивного встановлено, що процес розкладання усіх зразків відбувається по різному.

Розкладання першого зразка (желатин) і другого зразка (желатин+ксантан) (рис. 1, а, б) відбувалось в дві стадії в температурних діапазонах відповідно 1 – $80 \pm 3^\circ\text{C}$, 2 – $108 \pm 3^\circ\text{C}$, та 1 – $80 \pm 3^\circ\text{C}$, 2 – $114 \pm 3^\circ\text{C}$.

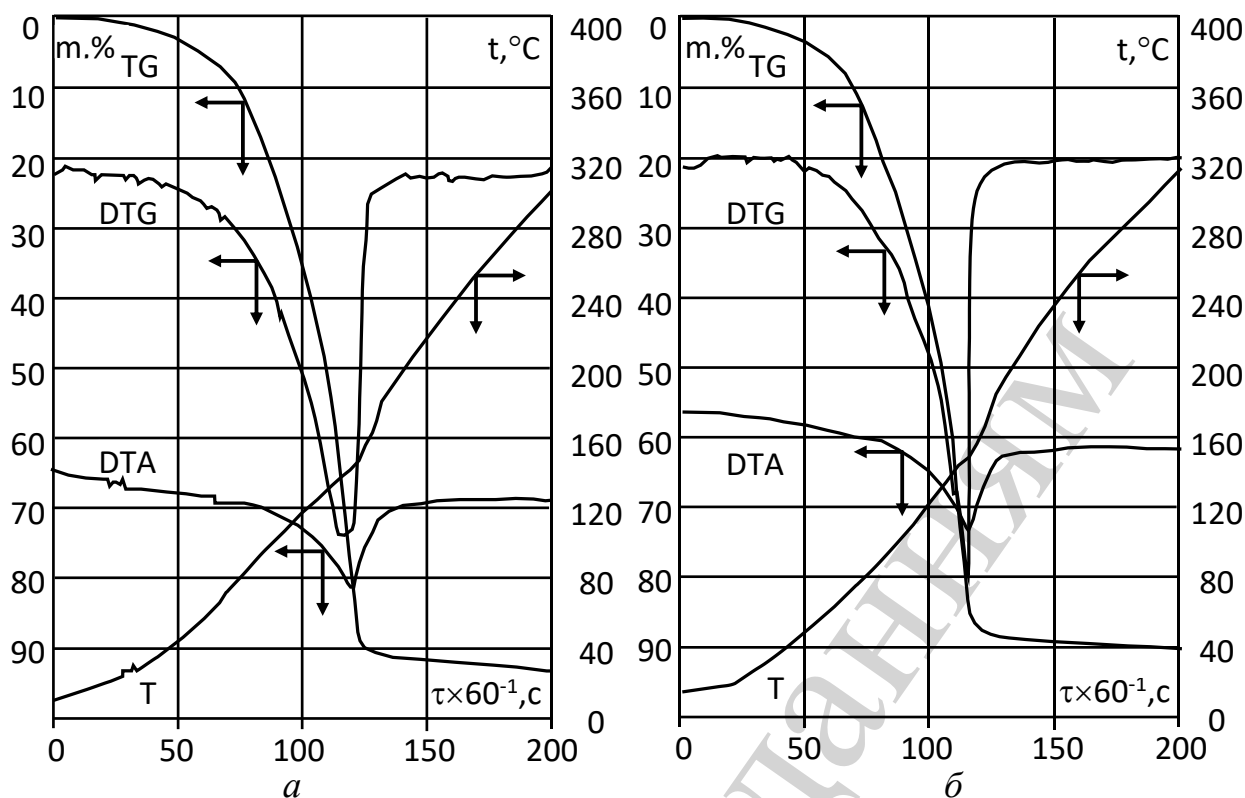


Рис. 1. Дериватограми основи модельної системи напівфабрикату збивного за вмісту: *а* – желатину 3 г і води 97 г; *б* – желатину 3 г, ксантану 0,2 г і води 96,8 г

На кривих DTA (рис. 1, *а, б*) зафіксовано ендотермічні реакції, що проходять з інтенсивним поглинанням тепла [14–17]. Кожна стадія характеризує процес втрати маси, який відбувається в основі модельної системи та в модельній системі напівфабрикату борошняного збивного під дією температури.

Перша стадія характеризує початок процесу видалення іммобілізаційної вологи, яка утримується каркасом напівфабрикату борошняного збивного, друга характеризує процес інтенсивного видалення адсорбційно і осмотично зв'язаної вологи, третя – завершення процесу інтенсивного видалення вологи з частковим видаленням хімічно зв'язаної вологи.

З характеру кривих TG дериватограм (рис. 1, *а, б*) видно, що в температурному діапазоні 35...80 °C (діапазон I – початок поліморфних перетворень білка) відбувається інтенсивне видалення вільної не зв'язаної або механічно зв'язаної води. Втрати води основою модельної системи напівфабрикату борошняного збивного (зразки 1, 2) відповідно складають 12,5±0,5 %; 10,0±0,3 %.

В температурному діапазоні 80...120 °C (діапазон II – початок теплової обробки) відбувається видалення механічно зв'язаної води, яка знаходиться в комірках білокмістких компонентів, та осмотично зв'язаної води під час процесу збивання та формування тістової заготовки. Втрати води (зразки 1, 2) відповідно складають 65,5±0,2 %; 32,0±0,2 %. Вищу гідратаційну здатність має модельна система, що містить ксантан (зразок 2).

В температурному діапазоні 120...160 °C (діапазон III – основний діапазон теплової обробки) втрати води (зразки 1, 2) відповідно складають

95,5±0,2 %; 80,0±0,2 %. Зменшення втрат вологи на 15,5 % (зразок 2) відбувається в наслідок синергетичної взаємодії ксантану з желатином очевидно, за рахунок перерозподілу асоційованих і неасоційованих гідроксильних груп, що сприяє утворенню значної кількості міжмолекулярних водневих зв'язків.

5. 2. Дослідження каталітичного впливу ферменту трансглютамінази в системі желатин-ксантан на величину втрат маси напівфабрикату

На кривих DTA (рис. 2, а) зафіксовано ендотермічні реакції, що відбуваються з інтенсивним поглинанням тепла. На кривих DTA (рис. 2, б) процес термічними реакціями не супроводжується [14–17].

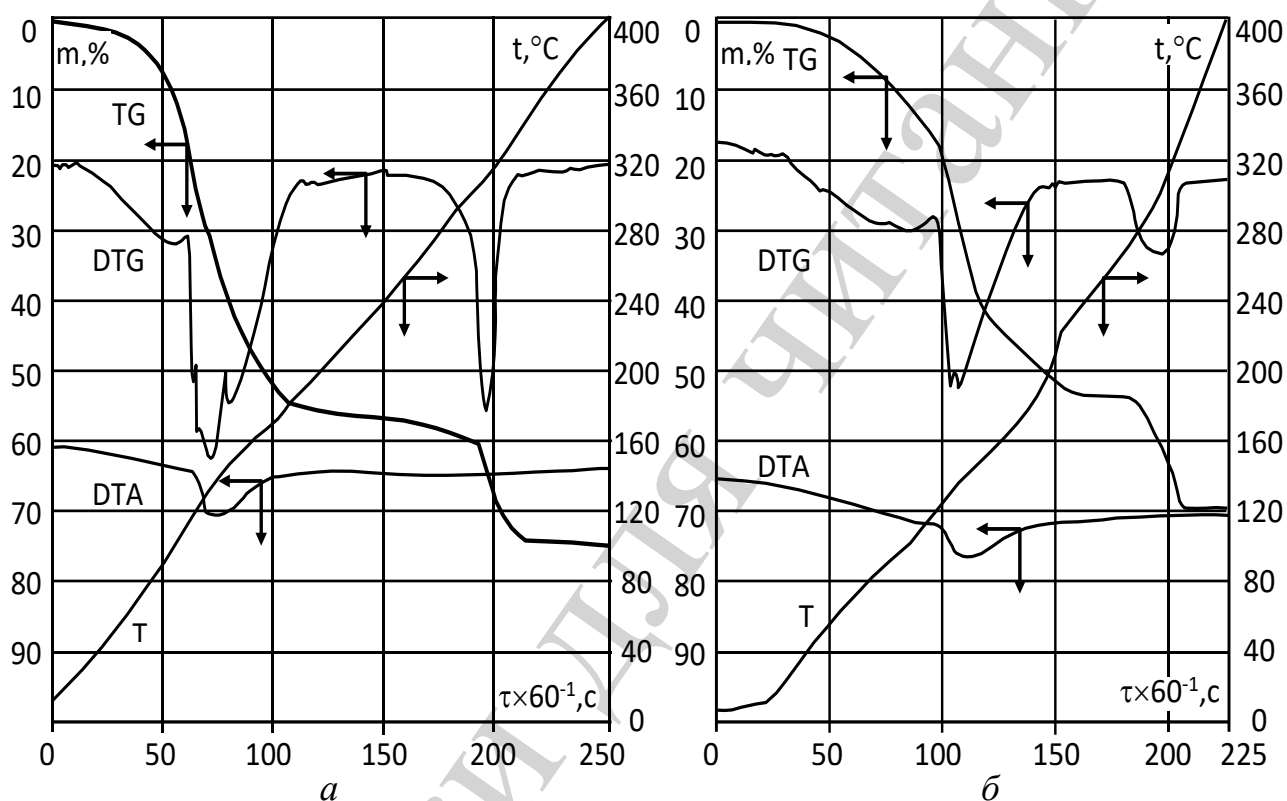


Рис. 2. Дериватограми основи модельної системи напівфабрикату збивного за вмісту: а – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 30 г цукру + 66,8 г води; б – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води

Розкладання третього зразка (желатин+ксантан+цукор) і четвертого зразка (желатин+ксантан+цукор+трансглютаміназа) (рис. 2, а, б) проходить в три стадії в температурних діапазонах 1 –85±3 °C, 2 –120±3 °C, 3 –124±3 °C.

Аналізом кривих TG дериватограм (рис. 2, а, б) встановлено, що в температурному діапазоні 35...80 °C (діапазон I – початок поліморфних перетворень білка) втрати води основою модельної системи напівфабрикату борошняного збивного (зразки 3, 4) відповідно складають 8,5±0,2 %; 6,5±0,2 %.

В температурному діапазоні 80...120 °C (діапазон II – початок теплової обробки) втрати води (зразки 3, 4) відповідно складають 25,5±0,2 %; 23,0±0,2 %.

В температурному діапазоні 120...160 °С (діапазон III – основний діапазон теплової обробки) втрати води (зразки 3, 4) відповідно складають $58,5 \pm 0,2$ %; $49,0 \pm 0,2$ %. Тобто внесення в основу модельної системи напівфабрикату борошняного збивного цукру та ферменту трансглютаміназа сприяє підвищенню гідратаційної здатності відповідно на $21,5 \pm 0,2$ % та на $31,0 \pm 0,2$ % відносно зразка 2 (система желатин-ксантан). Вищу гідратаційну здатність має модельна система, що містить фермент трансглютаміназа (зразок 4).

З аналізу кривих TG дериватограм напівфабрикату борошняного збивного (рис. 2, а, б) встановлено, що зменшення втрат вологи відбувається імовірно в наслідок каталітичного впливу ферменту трансглютамінази в системі желатин-ксантан на взаємодію аміногруп лізину з γ -карбоксиамідною групою пов'язаних пептидним зв'язком залишків глутаміну.

5. 3. Дослідження втрати маси напівфабрикату борошняного збивного за умов програмованої зміни температури та визначення раціонального температурного діапазону випічки

На кривих DTA (рис. 3) процес втрати маси модельної системи напівфабрикату борошняного збивного термічними реакціями не супроводжується [14–16]. Розкладання п'ятого зразка (желатин+ксантан+цукор+трансглютаміназа+борошно) відбувається в три стадії в температурних діапазонах 1–100 \pm 3 °С, 2 – 140 \pm 3 °С, 3 – 200 \pm 3 °С.

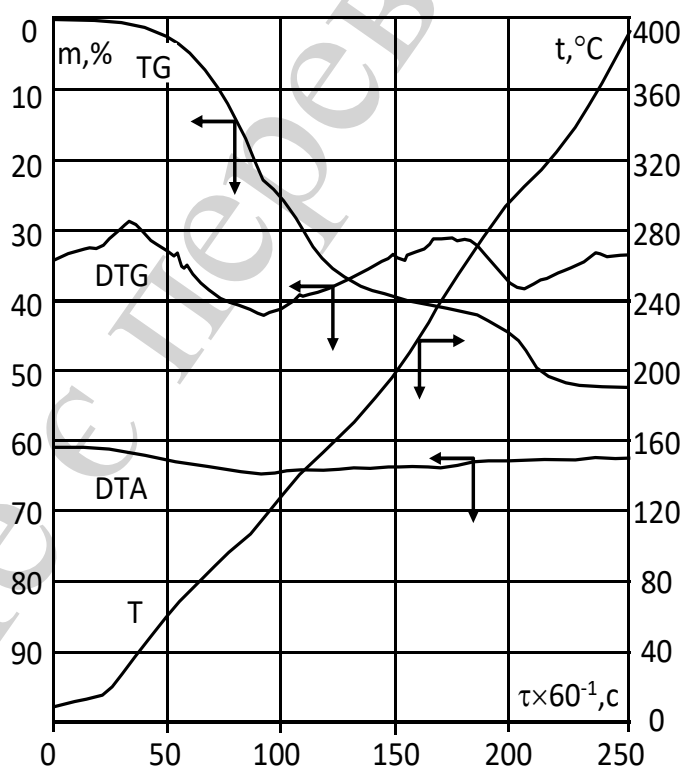


Рис. 3. Дериватограма модельної системи напівфабрикату збивного за вмісту: 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води + 60 г борошна

Аналізом кривих TG дериватограми (рис. 3) встановлено, що з усіх досліджуваних зразків модельної системи напівфабрикату борошняного збивного втрати води у зразку 5 найменші. В температурному діапазоні 35...80 °С (діапазон І – початок поліморфних перетворень білка) втрати води складають $5,0 \pm 0,1$ %.

В температурному діапазоні 80...120 °С (діапазон ІІ – початок теплової обробки) втрати води (зразок 5) складають $21,0 \pm 0,2$ %.

В температурному діапазоні 120...160 °С (діапазон ІІІ – основний діапазон теплової обробки – випічки) втрати води (зразок 5) складають $41,0 \pm 0,2$ %. Тобто, внесення в модельну систему напівфабрикату збивного борошна відповідної концентрації сприяє суттєвому зменшенню втрат вологи, імовірно, внаслідок підвищення ступеня зв'язаності груп –ОН з білками борошна, що зумовлює утворення міжмолекулярних водневих зв'язків із білками клейковинного комплексу. Крім того, температуру 140 ± 5 °С, яка входить до даного температурного діапазону, можна вважати раціональною для випічки напівфабрикату борошняного збивного.

5. 4. Дослідження впливу рецептурних компонентів напівфабрикату борошняного збивного на механізм видалення вологи

Для одержання даних про механізм видалення вологи по кривій TG розраховували ступінь змін маси α (рис. 4) і будували залежність $|\lg \alpha|$ від величини зворотної температури 1000/К (рис. 5) для інтервалу 328...378 К, тому що саме в цьому діапазоні найбільш інтенсивно проходять процеси дегідратації модельної системи напівфабрикату борошняного збивного про що свідчать ендоефекти на графіках дериватограм (рис. 1, 2) [14, 15].

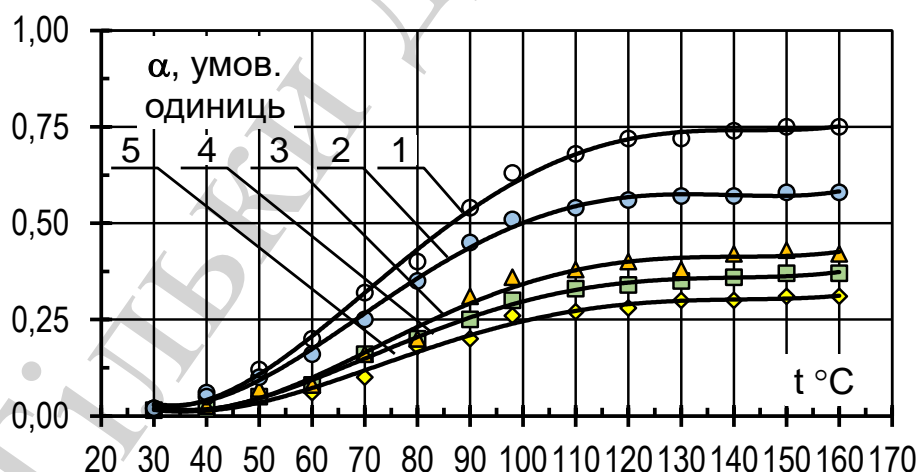


Рис. 4. Залежність ступеню змін маси в модельній системі напівфабрикату збивного від температури за вмісту рецептурних компонентів: 1 – желатину 3 г і 97 г води; 2 – желатину 3 г, ксантану 0,2 г і 96,8 г води; 3 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 30 г цукру + 66,8 г води; 4 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води; 5 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води + 60 г борошна

Відомо, що швидкість втрати маси (крива DTG) відповідає процесу дегідратації, тому під час теплової обробки (випічки) напівфабрикату збивного використовували цей чинник для одержання залежності зміни маси від температури. Для цього на кривій TG за постійних температурних інтервалів у 10 °C знаходили зміну маси Δm_1 зразка напівфабрикату борошняного збивного, що відповідає кількості вологи, яка випарувалася під дією температурного впливу [11, 12].

Ступінь зміни маси α (рис. 4) розраховували як відношення Δm_1 до загальної кількості вологи, яка міститься в основі модельної системи (зразки 1–4) і в модельній системі напівфабрикату борошняного збивного (зразок 5) і видаленої наприкінці процесу дегідратації (крива TG).

Криві TG, отримані у координатах $\alpha-t$ (рис. 4), мають S-подібний вигляд, що характеризує складні форми взаємодії води і сухих речовин основи та модельної системи напівфабрикату борошняного збивного і передбачає різницю у швидкості вивільнення води на різних ділянках кривих. Отже, криві залежності зміни маси модельної системи напівфабрикату борошняного збивного від температури дозволяють вивчити енергію активації води, кінетику нерівноцінних форм зв'язку вологи і відбивають різну швидкість дегідратації готового продукту [11, 14].

На першій стадії, за температури 303...323 K (рис. 5, ділянка AB), відбувається видалення «вільної» або механічно зв'язаної (капілярної) вологи, що має невисоку енергію зв'язку білком основи і напівфабрикату борошняного збивного. Спочатку вивільнюється вода, що утворює структурну сітку молекул води, зв'язаних між собою водневими зв'язками. При цьому десорбція капілярної води характеризується більш низькими величинами енергії активації порівняно з водою, яка вивільнюється на другій стадії процесу [11]. На другій стадії (ділянка BC), у процесі нагрівання за температури 323...378 K частина осмотично та іммобілізаційно зв'язаної вологи, що утримується в замкнутих осередках білкових міцел напівфабрикату збивного, вивільнюється внаслідок розгортання їхніх поліпептидних ланцюгів у результаті порушення міцелярних і гідрофобних взаємодій білків і вуглеводів з водою [12, 14].

В інтервалі температур 378...416 K на третій стадії (ділянка CD) починається вивільнення частини – 41 % слабко зв'язаної адсорбційної вологи полімолекулярних шарів усередині часток модельної системи напівфабрикату збивного з виділенням газоподібних фракцій. Вода, що при цьому виділяється, утворює кілька наступних шарів молекул, більш міцно зв'язаних з білком модельної системи напівфабрикату борошняного збивного.

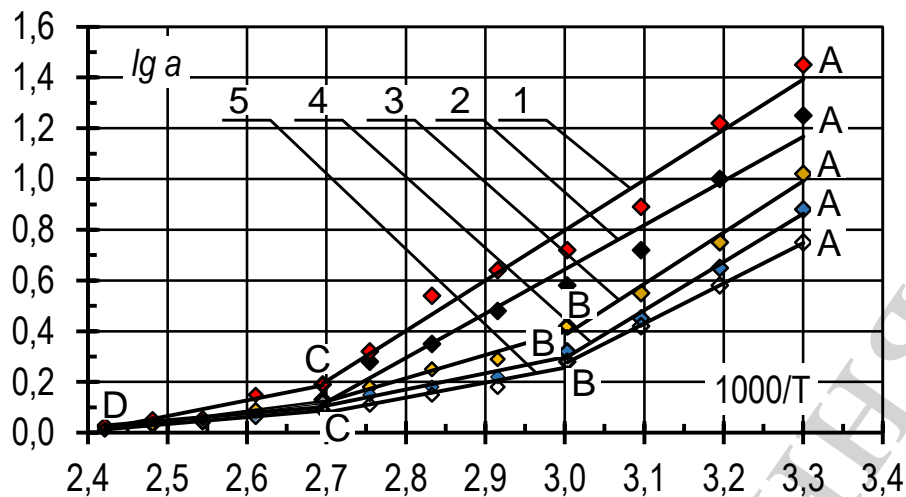


Рис. 5. Залежність логарифма ступеню змін маси в модельній системі напівфабрикату збивного від температури за вмісту рецептурних компонентів: 1 – желатину 3 г і 97 г води; 2 – желатину 3 г, ксантану 0,2 г і 96,8 г води; 3 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 30 г цукру + 66,8 г води; 4 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води; 5 – 3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води + 60 г борошна

6. Обговорення результатів впливу рецептурних компонентів на втрати вологи модельної системи борошняного напівфабрикату збивного

Отримані результати термічного аналізу зразків напівфабрикату борошняного збивного пояснюються синергетичною взаємодією ксантану і желатину [5, 6] та ферментною модифікацією харчових білків [7–9], що забезпечили формування сітчастого каркасу і, як наслідок, збільшення вологоутримувальної здатності та підвищення термічної стійкості.

Термічний аналіз напівфабрикату борошняного збивного стабілізованого екзополісахаридом ксантаном і ферментом трансглютаміназа є одним із достатньо швидких та найбільш точних методів лабораторного дослідження. Цей метод дозволяє визначати загальні втрати вологи, визначати форми вологи, енергію зв'язку вологи та теплові ефекти, що відбуваються внаслідок фізико-хімічних перетворень. У поєднанні з іншими методами термічний аналіз підходить для відносно швидкої та відтворюваної характеристики структурних змін та переходів стану, що відбуваються в напівфабрикаті внаслідок теплового впливу [11, 15–19].

Результатами термогравіметричного дослідження зразків модельної системи напівфабрикату борошняного збивного наочно підтверджено доцільність використання желатину в якості основи в комплексі з ксантаном і ферментним препаратом трансглютаміназа [8–10].

При вивченні ефективності комплексної взаємодії ксантану і желатину - основою модельної системи напівфабрикату борошняного збивного встановлено, що така модифікована система краще структурується, вірогідно в наслідок перерозподілу асоційованих і неасоційованих гідроксильних груп, що сприяє утворенню значної кількості міжмолекулярних водневих зв'язків і при цьому

зростає її вологоутримуюча здатність на $15,5 \pm 0,2$ % та підвищується її термічна стійкість під час нагрівання. Дослідниками [5, 6] підтверджено синергетичний ефект пари драглеутворювачів ксантану і желатину та їх раціональне використання в складних системах на основі драглів.

Експериментально підтверджено каталітичний вплив трансглютамінази в системі желатин-ксантан імовірно на взаємодію аміногруп лізину з γ -карбоксиамідною групою пов'язаних пептидним зв'язком залишків глутаміну, що забезпечує більш високий рівень зшивки макромолекул білкового каркасу і, як наслідок, суттєво уповільнюється процес дегідратації основи модельної системи борошняного напівфабрикату збивного на $31,0 \pm 0,2$ %. Ці результати узгоджуються з експериментальними даними авторів [7–10], які теж довели ефективність застосування ферменту трансглютаміназа найбільшою мірою в композиції з білками тваринного і рослинного походження (желатина, борошна різних видів) для покращення структурно-механічних характеристик та вологоутримуючої здатності борошняного тіста.

Встановлено мінімальні втрати адсорбційно зв'язаної води в модельній системі можливо в наслідок підвищення ступеня зв'язаності груп $-OH$ з білками борошна, що зумовлює утворення міжмолекулярних водневих зв'язків із білками клейковинного комплексу. Загальні втрати маси при нагріванні до 160 ± 5 °C модельної системи напівфабрикату борошняного збивного складають $41,0 \pm 0,2$ %.

Термоаналітичними дослідженнями вивчено комплексний вплив ксантану, цукру, ферменту трансглютамінази, борошна на діапазони дегідратації, які залежать від різних форм зв'язку води в напівфабрикаті збивному. Визначено температурні інтервали втрати води з різною формою та енергією зв'язку борошняного напівфабрикату збивного.

Термогравіметричні дослідження харчових продуктів потребують певного досвіду і знань в розшифруванні, обробці дериватограм та побудові вторинних графіків ступеню змін маси, що може ускладнити їх використання у виробничих умовах. Тому для підприємств, під час розробки нових технологій, краще використовувати сучасну модель дериватографа TGA/DSC1, управління яким здійснюється за допомогою комп'ютера. Це забезпечує миттєве отримання результатів з обробкою даних. Крім інформації про зміну маси зразка (TGA) в автоматичному режимі надаються дані про теплові процеси, що відбуваються під час фізико-хімічних перетворень у досліджуваному зразку – сигнал диференційно-сканувальної калориметрії (DSC).

7. Висновки

1. Проведеним термічним аналізом зразків напівфабрикату борошняного збивного підтверджено синергетичну взаємодію ксантану з желатином. Ця взаємодія сприяє структуруванню основи і підвищенню її термічної стійкості під час нагрівання, вірогідно в наслідок перерозподілу асоційованих і неасоційованих гідроксильних груп, що призводить до утворення значної кількості міжмолекулярних водневих зв'язків та підтверджується втратами маси основи напівфабрикату борошняного збивного. Загальні втрати маси зразка № 1 (3 г желатину)

тину + 97 г води) склали $95,5 \pm 0,2$ %, а при внесенні ксантану зразок № 2 (3 г желатину + 0,2 г ксантану + 96,8 г води) вони зменшились на $15,5 \pm 0,2$ %.

2. Доведено каталітичний вплив ферменту трансглютамінази в системі желатин-ксантан ймовірно на взаємодію аміногруп лізину з γ -карбоксиамідною групою пов'язаних пептидним зв'язком залишків глутаміну, що забезпечує більш високий рівень зшивки макромолекул білкового каркасу і суттєво уповільнює процес дегідратації основи модельної системи напівфабрикату борошняного збивного. Втрати вологи зразок № 4 (3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води) склали $49,0 \pm 0,2$ %, що на 46,5 % менше ніж у першого зразка.

3. Встановлено, що під дією ферменту трансглютаміназа значно посилюється вологоутримувальна здатність пшеничного тіста та зростає його термічна стійкість. Втрати вологи напівфабрикату борошняного збивного за вмісту рецептурних компонентів, зразок № 5 (3 г желатину + 0,2 г ксантану + 0,2 г трансглютаміназа + 30 г цукру + 66,6 г води + 60 г борошна), найменші і складають $41,0 \pm 0,2$ % в діапазоні температур 120...160 °C. Отже, за такої композиції рецептурних компонентів напівфабрикату борошняного збивного рекомендовано застосовувати температуру для випікання 140 ± 5 °C.

4. Доведено, що модельна система напівфабрикату борошняного збивного має складні форми взаємодії води і сухих речовин і передбачає різні форми зв'язку вологи, що сприятиме уповільненню швидкості дегідратації продукту під час випічки. Визначено температурні інтервали втрати вологи з різною формою та енергією зв'язку напівфабрикату борошняного збивного.

Література

1. Duan, R., Zhang, J., Liu, L., Cui, W., Regenstein, J. M. (2018). The functional properties and application of gelatin derived from the skin of channel catfish (*Ictalurus punctatus*). *Food Chemistry*, 239, 464–469. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.145>
2. Benjakul, S., Kittiphattanabawon, P. (2019). Gelatin. *Encyclopedia of Food Chemistry*, 121–127. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100596-5.21588-6>
3. Luo, Y., Liu, X., Pang, Z. (2019). Tribo-rheological properties of acid milk gels with different types of gelatin: Effect of concentration. *Journal of Dairy Science*, 102 (9), 7849–7862. doi: <https://doi.org/10.3168/jds.2019-16305>
4. Кондрашина, Л. А., Кошель, О. Ю., Бідюк, Д. О., Перцевой, Ф. В. (2018). Розробка інноваційної стратегії технології збивного випеченого напівфабрикату з використанням желатину. *Праці Таврійського державного агротехнологічного університету. Технічні науки*, 1 (18), 132–137.
5. Wang, C.-S., Virgilio, N., Wood-Adams, P., Heuzey, M.-C. (2017). A mechanism for the synergistic gelation properties of gelatin B and xanthan gum aqueous mixtures. *Carbohydrate Polymers*, 175, 484–492. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.015>
6. Altay, F., Gunasekaran, S. (2013). Gelling properties of gelatin–xanthan gum systems with high levels of co-solutes. *Journal of Food Engineering*, 118 (3), 289–295. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.04.018>

7. Shaabani, S., Yarmand, M. S., Kiani, H., Emam-Djomeh, Z. (2018). The effect of chickpea protein isolate in combination with transglutaminase and xanthan on the physical and rheological characteristics of gluten free muffins and batter based on millet flour. *LWT*, 90, 362–372. doi: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2017.12.023>
8. Liu, F., Majeed, H., Antoniou, J., Li, Y., Ma, Y., Yokoyama, W. et. al. (2016). Tailoring physical properties of transglutaminase-modified gelatin films by varying drying temperature. *Food Hydrocolloids*, 58, 20–28. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.01.026>
9. Капрельянц, Л. В., Шпирко, Т. В., Зинов'єв, А. А., Шалигін, О. В. (2010). Структуроутворення у розчинах желатину під дією ферменту трансглютамінази. *Харчова наука і технологія*, 4, 29–31.
10. Шаніна, О. М., Лобачова, Н. Л., Зверєв, В. О. (2014). Вологоутримувальна здатність борошняного тіста з додаванням ферменту трансглютаміназа. *Наукові праці [Одеської національної академії харчових технологій]*, 1 (46), 153–157.
11. Остриков, А. Н., Кузнецов, И. В., Шевцов, С. А. (2005). Исследование грибов методом дифференциально-термического анализа. *Вестник Оренбургского государственного университета*, 5, 143–146.
12. Гурський, П. В., Перцевий, Ф. В., Бідюк, Д. О. (2011). Дослідження впливу агару на процес дегідратації пасти закусочної за допомогою диференціальної термогравіметрії. *Сучасні напрямки технології та механізації процесів переробних і харчових виробництв*, 119, 179–186.
13. Einhorn-Stoll, U., Kunzek, H., Dongowski, G. (2007). Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins. *Food Hydrocolloids*, 21 (7), 1101–1112. doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.08.004>
14. Гурський, П. В., Крапивницька, І. О., Перцевий, Ф. В. (2015). Термогравіметричний аналіз пектинових гелів. *ScienceRise*, 7 (2 (12)), 23–28. doi: <https://doi.org/10.15587/2313-8416.2015.45905>
15. Roozendaal, H., Abu-hardan Madian, Frazier, R. A. (2012). Thermogravimetric analysis of water release from wheat flour and wheat bran suspensions. *Journal of Food Engineering*, 111 (4), 606–611. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.03.009>
16. Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., Delgado, A. H. (2002). Thermoanalytical Techniques. *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, 1–34. doi: <https://doi.org/10.1016/b978-081551487-9.50003-7>
17. Kumar, M., Sabbarwal, S., Mishra, P. K., Upadhyay, S. N. (2019). Thermal degradation kinetics of sugarcane leaves (*Saccharum officinarum* L) using thermogravimetric and differential scanning calorimetric studies. *Bioresource Technology*, 279, 262–270. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.137>
18. Shadangi, K. P., Mohanty, K. (2014). Kinetic study and thermal analysis of the pyrolysis of non-edible oilseed powders by thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis. *Renewable Energy*, 63, 337–344. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.09.039>
19. Beck, M., Jekle, M., Selmaier, P. L., Koehler, P., Becker, T. (2011). Rheological properties and baking performance of rye dough as affected by transglutaminase. *Journal of Cereal Science*, 54 (1), 29–36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2011.01.012>